



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10101907 A**(43) Date of publication of application: **21.04.98**

(51) Int. Cl.

C08L 65/00
B29C 41/24
C08J 5/18
C08K 5/02
C08L 45/00

(21) Application number: **08278928**(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**(22) Date of filing: **30.09.96**(72) Inventor: **KOIDEMURA JIYUNJI****(54) LIQUID COMPOSITION AND CAST FILM****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent transparency by casting a liquid composition comprising a solution or dispersion of an aromatic norbornene polymer in a halogenated hydrocarbon solvent on a carrier and removing the solvent by drying.

SOLUTION: A norbornene monomer comprising, e.g. 1,4-methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluorene, dissolved in, e.g. toluene, is mixed with a polymerization catalyst comprising, e.g. tri-isobutylaluminum/isobutyl alcohol, and WCl_5 is dropped into the mixture. After reaction for a prescribed time, the reaction liquid is

transferred into an autoclave and mixed under stirring with a acetylacetonatonicel/tri-isobutylaluminum catalyst. Hydrogen is introduced into the mixture at 80°C to react for about 3hr while maintaining a hydrogen pressure of about 30kg/cm², thus giving an aromatic norbornene polymer having a number-average molecular weight of 1,000 to 100,000. This polymer is dissolved in a halogenated hydrocarbon solvent such as methylene chloride and mixed with a leveling agent, etc., to prepare a liquid composition. This composition is case on a glass plate, thermally dried and then peeled from the glass plate to give a case film.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101907

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|-------------------------------|-------|--------------------|
| C 0 8 L 65/00 | | C 0 8 L 65/00 |
| B 2 9 C 41/24 | | B 2 9 C 41/24 |
| C 0 8 J 5/18 | C E Z | C 0 8 J 5/18 C E Z |
| C 0 8 K 5/02 | | C 0 8 K 5/02 |
| C 0 8 L 45/00 | | C 0 8 L 45/00 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 13 頁) | | |

(21) 出願番号 特願平8-278928

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月30日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 小出村 順司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 液状組成物及びキャストフィルム

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いて、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、光透明性などの特性に優れるキャストフィルムを、簡易な製造設備で容易に製造することができる液状組成物、及び該液状組成物を溶液流延法により製膜してなるキャストフィルムを提供すること。

【解決手段】 芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化水素溶媒に溶解または分散させてなる液状組成物、及び該液状組成物をキャリアー上に流延し、溶媒を乾燥除去してなるキャストフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化水素溶媒に溶解または分散させてなる液状組成物。

【請求項2】 芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化水素溶媒に溶解または分散させた液状組成物をキャリアー上に流延し、溶媒を乾燥除去してなるキャストフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香環含有ノルボルネン系重合体を含有する液状組成物、及び該液状組成物を溶液流延法により製膜してなるキャストフィルムに関する。本発明のキャストフィルムは、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性などに優れており、偏光子の保護フィルムなどとして有用である。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイは、一般に、液晶セル、偏光子、反射板またはバックライトなどで構成されている。液晶セルは、ガラスまたはプラスチック製の透明な基板の内向面に透明電極と配向膜などを設けた2つの液晶基板、スペーサー、液晶材料等により構成されている。2つの液晶基板は、スペーサーを介して所定の間隙で対向して配置され、その間隙に液晶材料が注入され、封止されている。偏光子は、通常のTN型液晶の場合、液晶セルの両面に配置される。

【0003】偏光子としては、通常、薄膜型の偏光子（偏光膜）が使用され、代表的なものとしては、ポリビニルアルコール（PVA）フィルムからなる偏光基体に偏光要素（ヨウ素、染料など）を吸着・分散させた構造を有する偏光膜がある。その具体例としては、PVC・ヨウ素系、PVA・染料系、PVA・ポリビニレン系などのPVA系偏光膜がある。偏光膜は、透過軸方向に対する機械的強度が弱く、熱や水分によって収縮したり、偏光機能が劣化するので、これらの欠点を補うために、その両面に各種フィルムからなる保護層が接着剤により積層されている。この積層体は、偏光フィルムまたは偏光板と呼ばれている。

【0004】保護フィルムとしては、複屈折がないこと、光線透過率が高いこと、耐熱性・耐吸湿性が良好で、機械的強度が高いこと、表面が平滑で解像度が高いこと、温度や湿度の変化による収縮率が小さいこと、外観性に優れていることなど多数の性能が要求される。従来、保護フィルムとしては、セルローストリアセテート（以下、TACと略記）のキャストフィルムが主として使用されている。しかし、偏光基体を構成するPVAフィルムの水蒸気透過度が、 $2.5 \mu\text{m}$ の厚さで、 25°C 、 $90\%\text{RH}$ の環境下、 $1000 \sim 1200 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 程度であるのに対して、TACフィルムは、同じ条件で $700 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 程度の水蒸気透過度を

有しており、防湿性が不充分である。したがって、TACフィルムを保護層とする偏光フィルムは、高温・高湿下での耐久性に乏しく、例えば、 80°C 、 $90\%\text{RH}$ の環境下では100時間以下で劣化し、偏光性能が急激に低下してしまう。

【0005】これらの問題点を解決する技術として、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるシートが偏光子の保護フィルムとして有用であることが報告されている（特開平4-339821号公報、特開平5-212828号公報）。しかしながら、先行技術で使用されている熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、シクロヘキサン、トルエン、デカリン等の可燃性溶媒にしか溶解せず、キャストフィルムを製造するには、製造設備を防爆設備にしないとはならないという問題点があった。また、これらの溶媒は、沸点が高く、かつ、熱可塑性ノルボルネン系樹脂との親和性が高すぎるために、残留溶剤を規定値以内にするためには、長時間にわたる高温での乾燥工程が必要で、生産性に劣るという問題点があった。一般的なキャストフィルムの溶媒としては、難燃性でかつ低沸点である塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒が用いられているが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の多くは、ハロゲン化炭化水素溶媒に溶解または微分散しなかった。一方、表面が平滑なフィルムは、溶媒流延法によって容易に得ることができるため、上記のような問題点の解決が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いて、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、光透明性などの特性に優れたキャストフィルムを、簡易な製造設備で容易に製造することができる液状組成物、及び該液状組成物を溶液流延法により製膜してなるキャストフィルムを提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂として、芳香族環構造を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂（すなわち、芳香環含有ノルボルネン系重合体）を用いることにより、（1）塩化メチレンなどの低沸点かつ難燃性のハロゲン化炭化水素溶媒に容易に溶解ないしは微細に分散し、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いた溶液流延法によるキャストフィルムの製造が可能になること、（2）ハロゲン化炭化水素溶媒を用いることにより、炭化水素系溶媒に較べて、防爆設備の必要がなく、しかも残留溶媒量が少ないフィルムが短時間で製造できること、及び（3）得られるキャストフィルムは、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性などの特性に優れたことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化

水素溶媒に溶解または分散させてなる液状組成物が提供される。また、本発明によれば、芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化水素溶媒に溶解または分散させた液状組成物をキャリアー上に流延し、溶媒を乾燥除去してなるキャストフィルムが提供される。さらに、本発明は、芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化水素溶媒に溶解または分散させた液状組成物を支持体上に流延し、次いで、溶媒を乾燥除去することとを特徴とするキャストフィルムの製造方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

芳香環含有ノルボルネン系重合体

(1) 重合体及びモノマー

本発明に使用される芳香環含有ノルボルネン系重合体としては、ノルボルネン系重合体であって、分子内に少なくとも一つの芳香環を有するものであれば格別な制限はないが、好ましくは芳香環含有モノマー単位を含有する重合体を用いられる。芳香環含有モノマーとしては、例えば、芳香環含有ノルボルネン系モノマー、芳香族ビニル化合物などが挙げられ、これらの中でも、芳香環の含有量とノルボルネン系モノマー単位の含有量を高める上で、芳香環含有ノルボルネン系モノマーが好ましい。

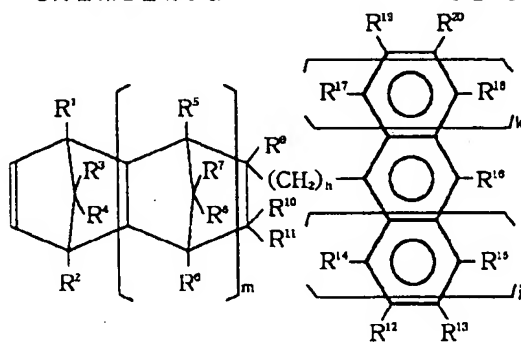
【0009】芳香環含有モノマー単位を有する芳香環含有ノルボルネン系重合体としては、例えば、芳香環含有ノルボルネン系モノマーの開環重合体、芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン

系モノマーとの開環共重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。また、芳香環含有ノルボルネン系重合体として、(i) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(ii) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(iii) 芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、及び(iv) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物(例、エチレン)との付加重合体などを使用することができる。

【0010】前記の水素添加物は、主鎖の炭素-炭素二重結合については、99%以上の水素添加率まで水素添加されてもよいが、芳香環の全てが水素添加されたものではない。芳香環の水素添加率は、芳香環含有モノマーの含有率に応じて適宜選択されるが、通常は90%以下、好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下である。芳香環含有ノルボルネン系モノマーとしては、格別な制限はなく、例えば、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、及び特開平8-72210号公報などに記載されているものを用いることができる。すなわち、芳香環含有モノマーとしては、代表的には、下式(I)で表される化合物を使用することができる。

【0011】

【化1】



(I)

式(I)中、各記号の意味は、次のとおりである。

m: 0、1または2である。

h: 0、1または2である。

j: 0、1または2である。

k: 0、1または2である。

R¹ ~ R¹¹: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基(例、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。

R¹² ~ R²⁰: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基

(例、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。式(I)において、R¹⁰及びR¹¹が結合している炭素原子と、R¹⁴が結合している炭素原子またはR¹²が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。また、j=k=0の場合は、R¹⁶とR¹³またはR¹⁶とR²⁰は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。

【0012】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~2

0、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキリデン基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

【0013】このような芳香環含有ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(5-フェニル-2-ノルボルネン)、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン〔5-(4-メチルフェニル)-2-ノルボルネン〕、5-(エチルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(β-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(α-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,8}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4ヘプタデセン、6-(α-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(β-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5、6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾールなどの芳香族置換基を有するノルボルネン系モノマー；1.4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン類；1.4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1.4-メタノ-8-メチル-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1.4-メタノ-8-クロロ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1.4-メタノ-8-ブromo-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の1.4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類、1.4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロジベンゾフラン類、1.4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール、1.4-メタノ-9-フェニル-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール等の1.4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール類、1.4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどの1.4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類、7,10-メタノ-6b,7,10,10a-テトラヒドロフルオランセン類、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾ-ベンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ベンタデセン、11,12-ベンゾ-ベンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、1,4,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などの多環体構造中にノルボルネン環構造と芳香族環構造とを有する芳香環含有ノルボルネン系モノマー；などを挙げることができる。これらの芳香環含有ノルボルネン系モノマーは、前記の具体例の化合物以外にも、アルキル、アルキリデン、アルケニル置換誘導体、及びこれら置換または非置換の化合物のハロゲン、水酸基、エステル基(例、アルキルエステル基)、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性置換体であってもよい。

【0014】芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの芳香環含有モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。芳香環含有ノルボルネン系重合体中の芳香環含有モノマー単位の含有量(結合量)は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。芳香環含有モノマー単位を含むことにより、各種配合剤の分散性が高度に改善される。

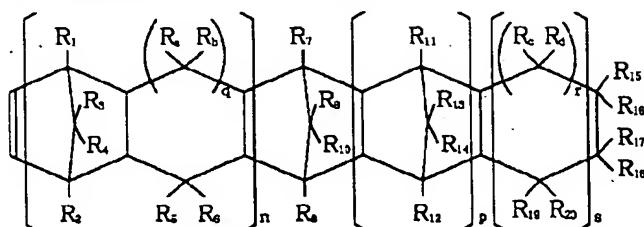
【0015】芳香環を含有しないその他のノルボルネン系モノマーとしては、例えば、特開平2-227424

号公報、特開平2-276842号公報、及び特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用することができる。芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーは、代表的には、下式(II)で表さ

れる化合物である。

【0016】

【化2】



(II)

式(II)中、各記号の意味は、次のとおりである。

n : 0または1である。

p : 0または1~4の整数である。

s : 0または1である。

q : 0または1である。

r : 0または1である。

$R_1 \sim R_{20}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。

$R_a \sim R_d$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。式(II)において、 $R_{15} \sim R_{18}$ は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、かつ、この単環または多環は二重結合を有していてもよい。 R_{15} と R_{16} とで、または R_{17} と R_{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。 q または r が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0017】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキニル基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

【0018】芳香環を有しないノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、ノルボルネン、そのアルキ

ル、アルキリデン、芳香族置換誘導体、及びこれら置換または非置換のノルボルネンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体を挙げることができる。より具体的には、例えば、2-ノルボルネン〔すなわち、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン〕、5-メチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

【0019】また、その他の具体例としては、ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加したモノマー、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、例えば、1,4:5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-2,3-シクロペンタジエノナフタレン、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4:5,10:6,9-トリメタノ-1,2,3,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a-ドデカヒドロ-2,3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン、5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-2,3-シクロペンタジエノナフタレン等；などが挙げられる。

【0020】芳香環含有ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー（芳香環含有及び/またはその他のノルボルネン系モノマー）単位の含有量（結合量）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重

量%以上である。ノルボルネン系モノマーの含有量が過度に少ないと、電気特性、耐熱性、耐薬品性、及び機械的強度などの特性が充分でなくなるおそれがあり、好ましくない。

【0021】芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0022】(2) 重合方法

ノルボルネン系モノマーの開環重合体または開環共重合体は、公知の重合方法により得ることができる。開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒；あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物や有機スズなどの有機金属化合物とからなる触媒；シュロック型（特開平7-179575号）やグラブス型（J. Am. Chem. Soc., 1986, 733）などのリビング開環メタセシス触媒；などを用いることができる。

【0023】上記触媒系に、第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。具体例としては、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化合物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などが挙げられる。含窒素化合物としては、脂肪族または芳香族第三級アミンが好ましく、具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、 α -ピコリンなどが挙げられる。

【0024】開環（共）重合は、溶媒を用いなくても可

能であるが、不活性有機溶媒中でも実施することができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。重合温度は、通常-50℃~100℃、好ましくは-30℃~80℃、より好ましくは-20℃~60℃であり、重合圧力は、通常、0~50 kg/cm²、好ましくは0~20 kg/cm²である。

【0025】ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物及び/または芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物との付加共重合体を製造するには、公知の方法を採用することができ、例えば、モノマー成分を炭化水素溶媒中でまたは溶媒が存在しない条件下で、溶媒またはノルボルネン系モノマーに可溶のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、好ましくはハロゲン含有有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で共重合させる方法を挙げることができる。炭化水素触媒として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等が挙げられる。重合温度は、通常-50℃~100℃、好ましくは-30℃~80℃、より好ましくは-20℃~60℃であり、重合圧力は、通常、0~50 kg/cm²、好ましくは0~20 kg/cm²である。

【0026】(3) 水素化方法

芳香環含有ノルボルネン系重合体の水素化重合体（水素添加物）は、常法に従って、開環重合体または開環共重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。また、ウイルキンソン錯体を用いるものであってもよい。

【0027】水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテ

ル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

【0028】本発明で使用する芳香環含有ノルボルネン系重合体は、耐候性や耐光劣化性が高いことが好ましく、そのために、開環（共）重合体は、主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。芳香環構造については、本発明の目的を達成するには、通常20%以上、好ましくは30%以上、好ましくは40%以上が残存していることが望ましい。主鎖構造中の不飽和結合と芳香環構造中の不飽和結合とは、 ^1H -NMRによる分析により区別して認識することができる。主鎖構造中の不飽和結合を主として水素添加するには、 $-20^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20\sim 80^\circ\text{C}$ の温度で、 $0.1\sim 50\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0.5\sim 30\text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $1\sim 20\text{ kg/cm}^2$ の水素圧力で水素添加反応を行うことが望ましい。

【0029】（4）芳香環含有ノルボルネン系重合体
本発明に使用される芳香環含有ノルボルネン系重合体は、芳香環を有すること以外は格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、熱可塑性重合体が用いられる。芳香環含有ノルボルネン系重合体の分子量は、格別な限定はなく使用目的に応じて適宜選択されるが、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）、またはトルエンに溶解しない場合はシクロヘキサンを溶媒とするGPC法によるポリイソブレン換算の数平均分子量（ M_n ）で、通常500～500,000、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは2,000～50,000、最も好ましくは5,000～35,000の範囲である。芳香環含有ノルボルネン系重合体の数平均分子量が、この範囲にある時に、機械的強度や成形性が高度にバランスされ好適である。

【0030】芳香環含有ノルボルネン系重合体の分子量分布は、格別な限定はないが、上記条件でのGPC法による重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が、通常4.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下であるときに機械的強度が高度に高められ好適である。芳香環含有ノルボルネン系重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $120\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲が耐熱性や成形加工性が高度にバランスされ好適である。これらの芳香環含有ノルボルネン系重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0031】本発明においては、芳香環含有ノルボルネン系重合体に、必要に応じて、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂を添加して用いることができる。ゴム質重合体は、ガラス転移温度が 0°C 以下の重合体であって、通常のゴム状重合体及び熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度（ $ML_{1+4}, 100^\circ\text{C}$ ）は、使用目的に応じて適宜選択され、通常5～200である。

【0032】ゴム状重合体としては、例えば、エチレン- α -オレフィン系ゴム質重合体；エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体ゴム；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソブレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソブレン共重合体などが挙げられる。

【0033】熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフト・エチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーのうち、好ましくは、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などであり、具体的には、特開平2-133406号公報、特開平2-305814号公報、特開平3-72512号公報、特開平3-74409号公報などに記載されているものを挙げることができる。

【0034】その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテートなどが挙げら

れる。これらのゴム状重合体やその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損わない範囲で適宜選択される。

【0035】液状組成物

本発明の液状組成物は、上記芳香環含有ノルボルネン系重合体をハロゲン化炭化水素溶媒に溶解ないしは微細に分散させて得ることができる。溶解または分散させる方法は、常法に従えばよく、溶解または分散させる温度も、室温でも高温でもよく、充分に攪拌することにより均一溶解または均一分散したものが得られる。

【0036】ハロゲン化炭化水素溶媒は、格別な制限はなく、キャストフィルムの製造条件等により適宜選択せられればよいが、沸点が、通常100℃以下、好ましくは70℃以下、より好ましくは50℃以下であるものが、乾燥工程において温和な温度条件下で、かつ、短時間で乾燥することができるため好適である。ハロゲン化炭化水素溶媒の具体例としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレンなどが挙げられるが、これらの中でも、難燃性でかつ低沸点である塩化メチレンが特に好ましい。これらのハロゲン化炭化水素溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0037】本発明においては、ハロゲン化炭化水素溶媒に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；酢酸ブチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；メチルエチルケトンなどのケトン類；などのその他の溶媒を混合して用いることができる。これらのその他の溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その混合量は、本発明の目的を損わない範囲で適宜選択される。

【0038】ハロゲン化炭化水素溶媒中の芳香環含有ノルボルネン系重合体の濃度は、製造されるフィルム厚に応じて適宜選択されるが、液状組成物の全量基準で、通常、0.1～60重量%、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～45重量%の範囲である。芳香環含有ノルボルネン系重合体濃度がこの範囲にある時に、フィルムの厚さの調整が容易で、製膜性にも優れ好適である。本発明で用いる芳香環含有ノルボルネン系重合体には、所望により、ノルボルネン系重合体の分野で一般に用いられる各種配合剤を添加することができる。

【0039】配合剤としては、例えば、酸化防止剤；紫外線吸収剤；レベリング剤；顔料；染料；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル、天然油、合成油、ワックスなどの滑剤；難燃剤；帯電防止剤；充填剤などを挙げることができる。これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上

を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損わない範囲で適宜選択される。以下に、配合剤のいくつかの具体例を挙げる。安定剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0040】フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-tert-アミル-6-(1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン[すなわち、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)]、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)、トコフェロールなどのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。

【0041】リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工

業で通常使用されているものであれば格別な制限はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクタールホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4,4'-*tert*-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)、4,4'-*tert*-ブチリデン-ビス(フェニル-ジアルキル(C₁₂~C₁₅)ホスファイト)、4,4'-*tert*-ブチリデン-ビス(ジフェニルモノアルキル(C₁₂~C₁₅)ホスファイト)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイト、サイクリックネオペンタントライルビス(オクタデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタントライルビス(イソデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタントライルビス(ノニルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタントライルビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタントライルビス(2,4-ジメチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタントライルビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニルホスファイト)などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイトなどが特に好ましい。

【0042】イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)、3,9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。酸化防止剤の配合量は、芳香環含有ノルボ

ルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

【0043】紫外線吸収剤としては、例えば、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、4-(3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1-(2-(3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤；などが挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。紫外線吸収剤の配合量は、通常10~100,000ppm、好ましくは100~10,000ppmの範囲である。

【0044】表面粗さを小さくするためのレベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましく、添加量は、通常5~50,000ppm、好ましくは10~20,000ppmである。帯電防止剤としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム塩及び/またはアルキルスルホン酸ホスホニウム塩や、ステアリン酸のグリセリンエステル等の脂肪酸エステルヒドロキシアミン系化合物等を例示することができる。これらの帯電防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。帯電防止剤の配合量は、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0~5重量部の範囲である。

【0045】有機または無機の充填剤としては、例えば、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸カルシウム、硫酸カルシウム

ム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、軽石粉、軽石バルーン、タルク、クレー、ガラス、ドロマイト、酸化亜鉛、カーボンブラック、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを例示できる。これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。充填剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.01~50重量部、好ましくは0.1~40重量部、より好ましくは0.5~30重量部の範囲である。

【0046】キャストフィルム

本発明のキャストフィルムは、上記液状組成物を、適当なキャリアー上に流延し、次いで、溶媒を乾燥・除去すること荷より得ることができる。キャリアーとしては、格別な制限はなく、一般的な溶液流延法で用いられるものが使用され、例えば、ガラス板、金属ドラム、スチールベルト、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリテトラフルオロエチレンベルト、ポリエチレンテレフタレートや金属箔などの平板またはロールなどを挙げることができる。

【0047】液状組成物をキャリアー上に流延する方法としては、特に限定されず、一般の溶液流延法を用いることができる。具体的には、液状組成物をバーコーター、Tダイ、パー付きTダイ、ドクターナイフ、メア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて流延することができる。また、液状組成物の流延は、スプレー、ハケ、ロール、スピンコート、デッピングなどで塗布することにより行ってもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合は、繰り返し塗布することができる。

【0048】溶媒の乾燥・除去は、格別な制限はなく、常法に従ってできるが、残留溶媒濃度を5重量%以下、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下にする場合には、通常、2段階以上に分けて乾燥する。まず、第1段階の乾燥としては、平板またはロール上のフィルムを室温~100℃、好ましくは室温~80℃の温度範囲で、残留溶媒濃度が10重量%以下、好ましくは5重量%以下になるまで乾燥する。この場合、乾燥温度が高すぎると、溶媒の揮発に際し、フィルムが発泡する。次いで、平板またはロールからフィルムを剥離し、第2段階の乾燥として、室温から60℃以上、好ましくは70℃から樹脂のガラス転移温度(T_g)までの温度範囲に昇温させ、残留溶媒濃度が2重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下になるまで乾燥する。

下、より好ましくは0.5重量%以下になるまで乾燥する。

【0049】乾燥温度が低すぎると乾燥が進まず、温度が高すぎると、発泡し易い。第1段階の乾燥を行い、乾燥終了後にシートを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行っても、あるいは第1段階の乾燥後、一旦冷却してシートを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行ってもよい。溶媒の乾燥は、必要に応じて、減圧で行うこともできる。

【0050】本発明においては、上記のようにして得られたキャストフィルムを以下の処理に供してもよい。すなわち、キャストフィルムを芳香環含有ノルボルネン系重合体に対する良溶媒25~100重量%、及び芳香環含有ノルボルネン系重合体に対する貧溶媒0~75重量%からなる混合溶媒に接触させた後、芳香環含有ノルボルネン系重合体に対する貧溶媒からなる溶媒に接触させる方法である。ここで、芳香環含有ノルボルネン系重合体に対する良溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、シクロヘキサン、トルエンなどが挙げられ、芳香環含有ノルボルネン系重合体に対する貧溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールなどが挙げられる。溶液流延フィルムを良溶媒と貧溶媒との混合物または貧溶媒に接触させるときの温度は、通常25~80℃、好ましくは25~60℃であり、浸漬時間は通常1~60秒程度である。かくして得られるキャストフィルムの厚さは、通常0.5μm~5mm、好ましくは1μm~2mm、さらに好ましくは5μm~0.5mmの範囲である。キャストフィルムの厚さがこの範囲である時に、溶媒乾燥が容易となり、しかもフィルムの外観性にも優れ好適である。

【0051】本発明の製造方法で、製造されるキャストフィルムを偏光子の保護フィルムと使用する場合は、そのフィルム厚さを、通常5~500μm、好ましくは10~150μm、さらに好ましくは20~100μmの範囲とするのが、機械的強度、透明性、複屈折性などの特性が高度にバランスされ好適である。フィルムの厚みムラも、通常、全面において平均厚さの±5%以内、好ましくは±3%以内、より好ましくは±2%以内であるものが、画像の歪みやレターレーションのバラツキが少なく、液晶ディスプレイ用偏光フィルムの保護層として好適である。さらに、フィルムの光線透過性は、通常80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。

【0052】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。物性の測定法は、次のとおりである。

(1) ガラス転移温度

ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量計(DSC)法により測定した。

(2) 分子量

分子量は、特に記載しない限り、トルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 水素添加率

重合体主鎖及び側鎖の水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(4) レターデーション

レターデーションは、波長550nmのベクレ・コンベンセイターにより測定した。

(5) フィルムの厚さ

フィルムの厚さは、ダイヤル式厚さゲージにより測定した。

(6) 光線透過率

光線透過率は、分光光度計により波長400~700nmの範囲について、波長を連続的に変化させて測定し、最小の透過率を光線透過率とした。

(7) 残留溶媒量

フィルムの残留溶媒量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。

(8) 透湿度 (水蒸気透過度)

フィルムの透湿度は、25℃、90%RH (相対湿度) の環境下で、JIS Z 0208に準じて測定し、25μmの厚さに換算して示した。

(9) 積層板の耐久試験

積層板の耐久試験は、80℃、90%RH、1時間のヒートサイクルテストを200サイクル繰り返した後に目視し、以下の基準で評価した。

○: 偏光度の低下、目視観察ともに全く異常がない場合
×: 偏光度の低下があるか、及び/または接着層と保護層の間に泡 (トンネル) が発生する。

(10) 引張試験

引張強度及び引張伸度は、JIS K 7127に従って測定した。

【0053】[合成例1] 窒素で置換した1リットルのフラスコに、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン (以下、MTFと略す) 5gとトルエン120gを加え、重合触媒としてトリイソブチルアルミニウム0.287mmolとイソブチルアルコール0.287mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン2.30mmolを添加した。ここに、六塩化タングステン0.057mmolを添加して、40℃で5分間攪拌した。その後、MTF45g、及び六塩化タングステン0.086mmolを約30分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、トルエン160gを加え、ニッケルアセチルアセトナート0.5gとトリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液5.15gを混合したものを加え、反応器内を水素置換した後、攪拌しながら80℃に

昇温した。温度が安定したところで水素圧力を30kg/cm²に昇圧し反応過程で消費される水素を補充しながら3時間反応させた。次いで、4.2gの水と活性アルミナ (表面積320cm²/g、細孔容量0.8cm³/g、平均粒径15μm、水澤化学製、ネオビードD粉末) 2.5gを加え、80℃にて1時間攪拌した後、固形分をろ過して除去した水素添加反応液を、3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1 Torr以下で48時間乾燥させた。合成結果を表1に示した。このポリマーをAとする。

【0054】[合成例2] MTFを、MTF70重量%とジシクロペンタジエン (以下、DCPと略す) 30重量%との混合モノマーに代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをBとする。

【0055】[合成例3] MTFを、MTF50重量%とDCP50重量%との混合モノマーに代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをCとする。

【0056】[合成例4] MTFを、5-フェニル-2-ノルボルネン (以下、PNBと略す) に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをDとする。

【0057】[合成例5] MTFを、PNB70重量%とテトラシクロドデセン (以下、TCDと略す) 30重量%との混合モノマーに代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをEとする。

【0058】[合成例6] MTFを、PNB50重量%とTCD50重量%との混合モノマーに代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをFとする。

【0059】[合成例7] 窒素で置換した1リットルの重合器に、MTFのシクロヘキサン溶液、触媒としてVO(OC₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液、及びエチルアルミニウムセスキクロライド[Al(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5}]のシクロヘキサン溶液を、重合器内での濃度がそれぞれ60g/l、0.5mmol/リットル、4.0mmol/リットルとなるように供給し、これにエチレンを1.5リットル/Hr、水素を0.5リットル/Hrで供給し、系内を10℃に制御した。一方、重合器上部から連続的にフラスコ内の重合液の全量が1リットルとなり、平均滞留時間が0.5時間となるように抜き出した。抜き出した重合液にイソプロピルアルコールを少量添加して重合を停止し、その後、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液を1対1の割合でホモジナイザーを用いて強攪拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。上記混合液を静置し、水相を除去後、さらに蒸留水で2回水洗を行い、重

合液を精製分離した。この重合液を3リットルのアセトン中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1 Torr以下で48時間乾燥させ、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマー

をGとする。

【0060】

【表1】

| | | ポリマー | | 重合方式 | 主鎖水添率(%) | 側水添率(%) | 分子量 | | |
|-------------|---|------|----------------------|------|----------|---------|-------------------|-------------------|-----------|
| | | 記号 | 組成(%) | | | | $M_n \times 10^4$ | $M_w \times 10^4$ | M_w/M_n |
| 合 成 例 | 1 | A | MTF (100) | 開環重合 | ≥ 99 | ≈ 0 | 3.12 | 5.58 | 1.79 |
| | 2 | B | MTF/DCP (70/30) | 開環重合 | ≥ 99 | ≈ 0 | 2.86 | 5.26 | 1.84 |
| | 3 | C | MTF/DCP (50/50) | 開環重合 | ≥ 99 | ≈ 0 | 2.97 | 5.41 | 1.82 |
| | 4 | D | PNB (100) | 開環重合 | ≥ 99 | ≈ 0 | 3.22 | 5.99 | 1.86 |
| | 5 | E | PNB/TCD (70/30) | 開環重合 | ≥ 99 | ≈ 0 | 2.88 | 5.41 | 1.88 |
| | 6 | F | PNB/TCD (50/50) | 開環重合 | ≥ 99 | ≈ 0 | 2.92 | 5.31 | 1.82 |
| | 7 | G | MTF/イソV (32/68) (*1) | 付加重合 | - | - | 4.06 | 8.20 | 2.02 |

(*1): モル比

【0061】【実施例1～7】合成例1～7で得た各々のポリマー15gを塩化メチレン85gに溶解し、これにレベリング剤(フロラード FC-430; 住友スリーエム社製)500ppm、紫外線安定剤(Viosorb 80; 共同製薬社製)300ppmを添加して、液状組成物を得た。これを表面研磨されたガラス板上にたらし、バーコーターにより幅300mm、長さ500mmに適量を流延した。これを第一段階の乾燥として、ガラス板ごと空気還流型のオープン中で25℃から60℃まで15分かけて昇温させて乾燥した。次いで、第二段階の乾燥として、樹脂膜をガラス板から剥離し、90℃のオープンで乾燥し、室温に冷却後、周囲10mmを切り落として、平均厚さ80μmのフィルムを得た。各

フィルムの諸物性を測定したところ、いずれのフィルムも良好な残留溶剤濃度、耐熱性、厚さムラ、光線透過率、レターデーション値、水蒸気透過性、引張強度、引張伸び度であった。結果を表2に示した。ヨウ素を吸着させて延伸したPVA製偏光膜(厚さ約100μm)の両面に、スチレンブタジエンゴム系接着剤(Scotch 3M用途別接着剤 プラスチック、住友スリーエム株式会社)を用いて、前記の厚さ80μmの各フィルムを保護層としてそれぞれ積層した。さらに、片面に厚さ8μmの接着剤(ダイアボンドDA 753 ノガワケミカル製)を介して、厚さ1.2mmのガラス基板に積層した。この積層板の耐久試験結果を表2に示した。

【0062】

【表2】

| | ポリマー記号 | 残留溶剤(Tt%) | Tg(℃) | 厚さムラ(μm) | 光線透過率(%) | レターデーション値(nm) | 水蒸気透過度(g/m ² ・24hr) | 引張強度(kg/cm ²) | 引張伸び率(%) | 耐久試験(目視) |
|------|--------|-----------|-------|----------|----------|---------------|--------------------------------|---------------------------|----------|----------|
| 実施例1 | A | ≤ 0.1 | 143 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 10 | 510 | 63 | ○ |
| 実施例2 | B | ≤ 0.1 | 128 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 9 | 560 | 105 | ○ |
| 実施例3 | C | ≤ 0.1 | 120 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 7 | 610 | 217 | ○ |
| 実施例4 | D | ≤ 0.1 | 98 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 13 | 490 | 75 | ○ |
| 実施例5 | E | ≤ 0.1 | 120 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 11 | 545 | 112 | ○ |
| 実施例6 | F | ≤ 0.1 | 132 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 9 | 580 | 205 | ○ |
| 実施例7 | G | ≤ 0.1 | 148 | ± 4 | 91 | ≤ 3 | 15 | 520 | 41 | ○ |

【0063】【比較例1】ポリマーとして、水素化開環重合体(日本ゼオン(株)製ZEONEX480; 数平均分子量(M_n)が28,500、重量平均分子量(M_w)が57,800、主鎖の水素添加率が99%以上、

(¹H-NMRで芳香環の吸収ピークは確認されない。)を用いて、実施例と同様に塩化メチレンに溶解しようとしたが、全く溶解しなかった。

【0064】【比較例2】ポリマーとして、環状オレフ

イン系付加重合体（三井石油化学（株）製APEL5015：数平均分子量（Mn）が47,200、重量平均分子量（Mw）が83,100、¹H-NMRで芳香環の吸収ピークは確認されない。）を用いて、実施例と同様に塩化メチレンに溶解しようとしたが、全く溶解しなかった。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、芳香環含有ノルボルネン系重合体を用いて、ハロゲン化炭化水素溶媒に溶解ま

たは分散させることにより、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、光透明性などの特性に優れるキャストフィルムを、簡易な製造設備で容易に製造することができる液状組成物を提供することができる。また、本発明によれば、このような液状組成物を溶液流延法により製膜してなる諸物性に優れたキャストフィルムが提供される。本発明のキャストフィルムは、例えば、偏光子の保護層として有用である。